

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-45526

(24) (44)公告日 平成7年(1995)5月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/22	MBP			
	MBL			
	MBQ			
220/04	MLP	7242-4 J		
236/04	MPF	8416-4 J		

発明の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願昭61-107397	(71)出願人	999999999 住友ダウ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	昭和61年(1986)5月9日	(72)発明者	豊田 泰 愛媛県新居浜市西原町2丁目5番13号
(65)公開番号	特開昭62-263211	(72)発明者	宮本 和志 大阪府八尾市旭ヶ丘1丁目107番地
(43)公開日	昭和62年(1987)11月16日	(72)発明者	三柴 三郎 愛媛県新居浜市田の上4丁目8番3号

審査官 佐藤 健史

(54)【発明の名称】 カチオン性ラテックスの製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】カチオン性単量体、エチレン系不飽和カルボン酸単量体、脂肪族共役ジエン系単量体およびこれらと共重合可能なモノオレフィン系単量体をカチオン性乳化剤を用いて重合することを特徴とするカチオン性ラテックスの製造方法。

【請求項2】乳化重合用開始剤として、カチオン性重合開始剤を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のカチオン性ラテックスの製造方法。

【請求項3】単量体混合物100重量部に対し、カチオン性重合開始剤が0.01～5重量部である特許請求の範囲第2項記載のカチオン性ラテックスの製造方法。

【請求項4】カチオン性単量体が0.5～20重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体が0.5～20重量%、脂肪族共役ジエン系単量体が1～80重量%およびモノオレフ

2

イン系単量体が7～98重量%からなる単量体混合物100重量部に対し、カチオン性乳化剤が0.1～10重量部である特許請求の範囲第1項記載のカチオン性ラテックスの製造方法。

【請求項5】カチオン性単量体およびカチオン性乳化剤の合計1モルに対し、乳化重合用開始剤としてアニオン性過硫酸塩0.002～0.04モルの割合で用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第4項記載のカチオン性ラテックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

イ. 発明の目的

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規なカチオン性ラテックスの製造方法に関する。更に詳しくは、紙、カーペット、不織布、水性塗料、繊維処理、土木建築等の分野で用いられるカチオン

性ラテックスの新規な製造方法に関する。

〔従来の技術〕

脂肪族共役ジエン系単量体およびエチレン系不飽和カルボン酸単量体を単量体構成要素とするカチオン性ラテックスは得られていない。

また、前記単量体およびカチオン性単量体、カチオン性乳化剤を用いてカチオン性ラテックスを製造する方法は示されていない。

脂肪族共役ジエン系単量体およびエチレン系不飽和カルボン酸単量体をアニオン性乳化剤を用いて重合を開始し、重合後期にカチオン性単量体を添加し、カチオン性ラテックスを得る方法は知られている。しかし、この方法で得られたラテックスはアニオン性乳化剤を含んでおり、カチオン性単量体の使用方法も限定されており、十分なカチオン性ラテックスの製造方法とはいえない。

〔本発明が解決しようとする問題点〕

脂肪族共役ジエン系単量体およびエチレン系不飽和カルボン酸単量体を含む単量体混合物に、カチオン性単量体を添加し共重合させて、カチオン性ラテックスを製造する際、従来の通常のアニオン性乳化剤を用いて重合すると重合中に凝固物が多量に発生し、十分なラテックスが得られないという問題点があった。

本発明者らは、かかる問題点を解決すべく鋭意研究を行った結果、本発明を完成するに至った。

ロ、発明の構成

〔本発明の構成〕

すなわち、本発明は、カチオン性単量体、エチレン系不飽和カルボン酸単量体、脂肪族共役ジエン系単量体およびこれらと共重合可能なモノオレフィン系単量体をカチオン性乳化剤を用いて重合することを特徴とするカチオン性ラテックスの製造方法を提供するものである。

本発明の製造方法によれば、重合中の凝固物の発生が極めて少ないカチオン性ラテックスを得ることができる。以下に本発明について更に詳しく説明する。

本発明にて使用されるカチオン性単量体としては、3-(メタ)アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-(メタ)アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウムクロライド、3-(メタ)アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルトリブチルアンモニウムクロライド、3-メタアクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルジメチルフェニルアンモニウムクロライド、3-メタアクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルビリジニウムクロライド、2-(メタ)アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルラウリル-4-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、アリルジメチルデシルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル

(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、2-ビニルビリジン等があげられる。

これらカチオン性単量体は、1種または2種以上併用して使用することができる。

これらカチオン性単量体は、0.5~20重量%で用いることが好ましい。カチオン性単量体が0.5重量%未満であると得られるラテックスのカチオン性付与の面で不十分となる傾向がみとめられ、また20重量%を越えると重合中に凝固物が発生しやすくなる傾向がある。

エチレン系不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等があげられる。

これらエチレン系不飽和カルボン酸単量体は、1種または2種以上併用して使用することができる。

これらエチレン系不飽和カルボン酸単量体は、0.5~20重量%で用いることが好ましい。エチレン系不飽和カルボン酸単量体が0.5重量%未満であると得られるラテックスの機械的安定性が低下する傾向があり、また20重量%を越えるとラテックスの粘度が高くなる傾向がある。

脂肪族共役ジエン系単量体としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、2-シアノ-1,3-ブタジエン、等があげられる。

これら脂肪族共役ジエン系単量体は、1種または2種以上併用して使用することができる。

これら脂肪族共役ジエン系単量体は、1~80重量%で用いることが好ましい。脂肪族共役ジエン系単量体が1重量%未満であると得られるラテックスにゴムの性能を付与するうえで不十分になる傾向がみとめられ、また80重量%を越えると重合中に凝固物が発生しやすくなる傾向がある。

モノオレフィン系単量体としては、アルケニル芳香族単量体、不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体、シアン化ビニル単量体、エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体等があげられる。

アルケニル芳香族単量体としては、スチレン、アルファメチルスチレン、メチルアルファメチルスチレン、ビニルトルエン等があげられる。不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアグリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ジメチルフマレート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジメチルイタコネート、モノメチルフマレート等があげられる。

ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体としては、β-ヒドロキシエチルアクリレート、β-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレ

10

20

30

40

50

ート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ジ-（エチレングリコール）マレエート、ジ-（エチレングリコール）イタコネート、2-ヒドロキシエチルマレエート、ビス（2-ヒドロキシエチル）マレエート、2-ヒドロキシエチルマレエート等があげられる。シアン化ビニル単量体としては、アクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、メタアクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリル等があげられる。

エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等があげられる。

これらモノオレフィン系単量体は、1種または2種以上併用して使用することができる。これらモノオレフィン系単量体は、7～98重量%で用いることが好ましい。

本発明にて使用されるカチオン性乳化剤としては、ステアリンアミンアセテート、ステアリンアミン塩酸塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリントリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジステアリンアンモニウムクロライド等があげられる。

これらカチオン性乳化剤は、1種または2種以上併用して使用することができる。

これらカチオン性乳化剤は、単量体混合物100重量部に対して、0.1～10重量部で用いることが好ましい。カチオン性乳化剤が0.1重量部未満であると重合中に凝固物が増加する傾向にあり、また10重量部を越えると経済的に不利となる。

本発明にて使用される乳化重合開始剤としては、通常、乳化重合に用いられる重合開始剤を用いることができるが、とりわけカチオン性重合開始剤またはアニオン性重合開始剤である過硫酸塩が好ましい。

カチオン性重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-（アミジノプロパン）塩酸塩、2,2'-アゾビス-（2'-イソプロピルイミダゾリニウム塩酸塩）、2,2'-アゾビス-（2-アミノエタン）塩酸塩等があげられる。

これらカチオン性重合開始剤は、1種または2種以上併用して使用することができる。

過硫酸塩としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等があげられる。これら過硫酸塩は、1種または2種以上併用して使用することができる。

また、カチオン性重合開始剤は、単量体混合物100重量部に対して0.01～5重量部で用いることが好ましい。カチオン性重合開始剤が0.01重量部未満であると重合が進

まず、また5重量部を越えると重合中に凝固物が増加する傾向がある。更に、過硫酸塩は、カチオン性単量体およびカチオン性乳化剤の合計1モルに対し、0.002～0.04モルの割合で用いることが好ましい。

アニオン性過硫酸塩が0.002モル未満では重合が進まず、また0.04モルを越えると重合中に凝固物が増加する傾向がある。

本発明の乳化重合における各種成分の添加方法は、特に制限はなく、一括添加方法、分割添加方法、連続添加方法のいずれでも用いることができる。また、途中で単量体組成を変更するいわゆる二段重合方法およびパワーフィード重合方法でもよい。

さらに、本発明の乳化重合を行うに際し、通常使用される電解質、重合促進剤、連鎖移動剤、キレート剤等を使用しても差しつかえない。

本発明にて得られるカチオン性ラテックスには、利用される用途に応じて、pH調節剤、老化防止剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、充てん剤、粘着性付与剤、発泡剤等の種々の添加剤を添加することができる。

本発明にて得られるラテックスは、ゼータ電位がプラスの値を示す。pHをある程度以上にアルカリ性になると、ゼータ電位はマイナスの値を示す。なお、ゼータ電位はpHにより可逆的に変化する。故に、本発明にて得られるラテックスを前記産業分野に適用すると従来にない新規な効果が期待できる。

〔実施例〕

以下に、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。

なお、実施例中の部および%は、断わりのない限り全て重量部および重量%を意味する。

○実施例-1

あらかじめ窒素置換したオートクレーブに、イオン交換水100部、および表-1に示した単量体、連鎖移動剤、乳化剤、重合開始剤を仕込み、攪拌しながら50℃に昇温した。

単量体の重合転化率が80%に達したところで、60℃に昇温した。単量体の重合転化率が99%に達したところで冷却し、ラテックス中の未反応単量体をストリッピングにより除去し、ラテックスA～Iを得た。

40

○比較例-1

カチオン性乳化剤の代わりに、アニオン性乳化剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用い、表-1に示す組成および部数にて、実施例-1と同様な方法で重合を行ったが、重合中に全量凝固しラテックスを得ることができなかった。

		実施例									比較例	
ラテックス番号		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
単量体 (部)	1,3-ブタジエン	40	40	40	40	5	60	80	40	40	40	40
	スチレン	47	53	33	40	74	28	7	47	47	47	47
	メチルメタクリレート	10	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
	アクリル酸	1	1	7	—	1	—	3	3	3	3	3
	イタコン酸	1	—	—	1	—	2	—	—	—	—	—
	メタクリル酸	—	—	10	2	—	—	—	—	—	—	—
	フマル酸	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド	1	5	10	17	—	—	—	10	10	10	10
	2-ビニルピリジン	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
	N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
	N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
※	t-ブチルメルカプトン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
乳化剤 (部)	ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド	8	2	2	0.15	2	2	2	2	2	—	—
	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	8
重合開始剤 (部)	2,2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)塩酸塩	1	0.1	0.015	0.1	4	0.1	0.1	—	—	1	1
	過硫酸カリウム	—	—	—	—	—	—	—	0.05	0.27	—	—
凝固物 (%)※1		0.005	0.009	0.007	0.011	0.005	0.020	0.012	0.011	0.020	全量凝固	全量凝固
ゼータ電位1. ※2		+	+	+	+	+	+	+	+	+		
ゼータ電位2. ※3		—	—	—	—	—	—	—	—	—		

※：連鎖移動剤(部)

※1 凝固物：ラテックスを200メッシュ金網で濾過し、金網中の凝固物を120℃で1時間乾燥し、乾燥後の重量を測定した。

$$\text{凝固物}(\%) = \frac{\text{乾燥凝固物量}}{\text{ラテックス量(固形分)}} \times 100$$

※2 ゼータ電位1：得られたラテックスのカチオン性の有無をPENIEM社製モデル500を用いて測定した。+はカチオン性を示す。

※3 ゼータ電位2：得られたラテックスを水酸化ナトリウム水溶液にてPHを10に調整し、同上方法にて測定した。-

はアニオン性を示す。

ハ、発明の効果

〔本発明の効果〕

本発明の製造方法を用いることにより、重合中に凝固物の発生が少なく、生産性、経済性を共に満足するカチオ

ン性ラテックスが得られる。また、本発明によって得られるカチオン性ラテックスは、ゼータ電位がpHにより可逆的に変化するので、ラテックスの安定性と被着体との電位的反応を共に満足する新規な効果が期待できる。